

QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN AUF DER ELEKTRONISCHEN RECHENANLAGE RAZDAN-3. III. EINFLUß DER γ_{ik} -BERECHNUNGS- METHODE BEI DEN SCF-LCAO-MO-PPP-CI- RECHNUNGEN

Von

M. T. VÁNDORFFY, P. HENCSEI und J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 9. Okt. 1973)

In unseren früheren Mitteilungen [1,2] wurden quantenchemische Rechnungen nach der SCF—LCAO—MO—PPP—CI-Methode für den Grund- und den angeregten Zustand der »Vinyl-Silan«-Verbindungen angestellt. Es wurden der Einfluß der verschiedenen Eingangsparameter untersucht und die Wirkung der Änderung der Ionisierungsenergie (U_i), der Resonanzintegrale (β_{ik}^2) und der Einzentren-Coulomb-Integrale (γ_{ii}) auf die partielle Ladungsverteilung (q_i), auf die Bindungsordnung (p_{ik}) und auf die niedrigsten Singulett-Energieübergänge (1E) der Modellverbindungen bestimmt.

Es ist bekannt, daß die Zweizentren-Coulomb-Integrale nach verschiedenen Berechnungsmethoden angenähert werden können, die jedoch für Atompaare mit gleichem Bindungsabstand nicht dieselben Werte ergeben. Darum erhält man für das π -System desselben Moleküls unter Anwendung verschiedener Zweizentren-Coulomb-Integral-Berechnungsverfahren verschiedene quantenchemische Ergebnisse. Für aromatische Systeme wurden ähnliche Berechnungen von FORD [3] durchgeführt. Für das π -System von Molekülen, die Siliziumatome und $d\pi - p\pi$ -Bindungen enthalten, wurden noch keine ähnlichen Berechnungen durchgeführt, darum schien die kritische Untersuchung der verschiedenen Näherungsmethoden nötig zu sein. Neben den »Vinyl-Silan«-Verbindungen erstreckten sich die Untersuchungen auch auf die Trimethyl-Phenyl-Silan- und Trimethyl-Phenoxy-Silan-Moleküle. Das Ziel war zu bestimmen, welches von den verschiedenen annähernden Integral-Berechnungsverfahren am besten geeignet ist, und welche von den Methoden die besten Ergebnisse liefert.

a) wenn die Moleküle aliphatisch bzw. aromatisch sind und

b) wenn die Moleküle hauptsächlich Kohlenstoff- bzw. Heteroatome enthalten.

Von den bekannten γ_{ik} -Berechnungsverfahren wurden nachstehende behandelt:

MATAGA-NISHIMOTO [4]:

$$\gamma_{ik} = \frac{14,397}{R_{ik} + a_{ik}} \quad a_{ik} = \frac{14,397}{\gamma_{ii} + \gamma_{kk}}$$

OHNO [5]:

$$\gamma_{ik} = \frac{14,397}{\sqrt{R_{ik}^2 + a_{ik}^2}}$$

CHOINACKI [6]:

$$\gamma_{ik} = 0,4 \gamma_{ik}(\text{MN}) + 0,6 \gamma_{ik}(\text{Oh})$$

Es wurde auch die, bei einigen Silizium-Verbindungen angewandte [7]

$$\gamma_{ik} = 0,7/R_{ik}\text{-Methode benutzt.}$$

Wie es schon im vorhergehenden [1] gezeigt wurde, hat die Wahl der γ_{ii} -Werte Einfluß auf die Ergebnisse. Bei aromatischen Verbindungen wird im allgemeinen der Wert $\gamma_{CC} = 11,13$ eV [8], bei aliphatischen Siliziumverbindungen der aus den experimentellen Daten des Äthylens ermittelte Wert $\gamma_{CC} = 7,3783$ eV empfohlen [1]. Bei unseren Berechnungen wurden die folgenden Fragen untersucht:

1. Welche Änderung bewirkt die Wahl des γ_{ik} -Berechnungsverfahrens bei den q_i -, p_{ik} - und 1E -Werten der »Vinyl-Silan«-Verbindungen.

a) bei $\gamma_{CC} = 7,3783$ eV (Die Rechnungen wurden auch mit U_i - und β_{ik}° -Variation durchgeführt.)

b) bei γ_{CC} auf Äthylenbasis, wobei das entsprechende γ_{ik} -Rechnungsverfahren angewandt wurde,

c) bei $\gamma_{CC} = 11,13$ eV.

2. Es wurde der Einfluß der γ_{ik} -Rechnungsmethode bei aromatischen Verbindungen unter Anwendung des Wertes $\gamma_{CC} = 11,13$ eV untersucht.

Die Berechnungen des σ -Systems der Verbindungen wurden nach der geänderten, auf siliziumorganische Verbindungen ausgedehnten [9] Del-Re-Methode-durchgeführt.

Für die Rechnung der π -Systeme wurde die Methode von Pariser-Par-Pople angewandt. Für die Berechnung des Resonanzintegrals wurde die Gleichung von HELMHOLTZ und WOLFSBERG [10] benutzt. Bei den Berechnungen der Überlappungsintegrale der Silizium-Wasserstoff und Silizium-Kohlenstoff-Bindungen wurde aufgrund vorheriger Arbeiten [11] die partielle Überlappung der p- und d-Bahnen berücksichtigt.

Die Berechnungen wurden mit dem von uns gefertigten Programm [1] auf einer Rechenanlage Razdan-3 durchgeführt.

Ergebnisse

1. Rechnungen mit $\gamma_{CC} = 7,3783$ eV für »Vinyl-Silan«-Verbindungen
Struktur, experimentelle Daten und Eingangsparameter der Rechnungen sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I
Ausgangsgrunddaten für die Rechnungen
der Modellverbindungen

		Vinyl-Verbindungen	N = 7	N = 8
U_{Si}		-1,10 eV	-1,10 eV	-1,10 eV
U_C		-11,16 eV	-11,16 eV	-11,16 eV
U_O		—	—	-32,9 eV
γ_{SiSi}		3,762 eV	3,762 eV	3,762 eV
γ_{CC}		verschieden	11,13 eV	11,13 eV
γ_{OO}		—	—	21,53 eV
β_{SiC}°		-1,5425 eV	-1,3151 eV	—
β_{CC}°	N=3	-2,9403 eV	-2,39 eV	-2,39 eV
	N=4	-2,8402 eV		
	N=5	-2,7401 eV		
β_{SiO}°		—	—	-1,2638 eV
β_{CO}°		—	—	-2,1538 eV

Zeichen	Struktur	Exp. 1E (eV)	Experim. Dipolmomenten- wert (D)
N=3	$(CH_3)_3Si-CH=CH_2$	6,93 [7]	0,229 [14]
N=4a	$[(CH_3)_3Si]_2=C=CH_2$	6,46 [7]	
N=4t	$(CH_3)_3Si-CH=CH-Si(CH_3)_3$ trans	6,34 [7]	
N=4c	$(CH_3)_3Si-CH=CH-Si(CH_3)_3$ cisz	6,26 [7]	
N=5	$[(CH_3)_3Si]_2=C=CH-Si(CH_3)_3$		
N=7	$(CH_3)_3SiC_6H_5$	6,59 [12]	0,248 [15]
		5,88	
		4,70	
N=8	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	5,69 [13]	1,215 [16]
		4,54	

Um zu entscheiden, ob für die Wahl des γ_{ik} -Berechnungsverfahrens die Änderung der Ionisierungsenergie bzw. des Rumpfintegrals β_{ik}° mit der Änderung der Variationsparameter von Elektronendichte und Bindungsordnung im jeden Iterationsschritt eine Bedeutung hat, wurden die Rechnungen mit [2] und ohne U_i - und β_{ik}° -Variationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. II, Abb. 1 und 2 zusammengefaßt.

Es ist aus den Abbildungen ersichtlich, daß der Verlauf der aus mit und ohne U_i - und β_{ik}° -Variationen berechneten Ergebnissen erhaltenen Geraden nicht unterschiedlich ist, d.h. daß beim Vergleich der γ_{ik} -Berechnungsmethoden die Variation keinen Einfluß hat. Die besten Ergebnisse wurden mit den nach der Maraga-Nishimoto-Methode ermittelten Werten erhalten, auch die Choinacki-Methode gab gute Ergebnisse. Die nach den anderen zwei Methoden erhaltenen Ergebnisse weichen von den experimentellen Werten wesentlich ab.

Tabelle II
 Berechnete 1E -Werte bei den Vinyl-Silan Modellverbindungen
 $[\gamma_{CC} = 7,3783 \text{ eV}]$

		U_i, β_{ik}^2 ohne Variation				U_i, β_{ik}^2 mit Variation			
		MN	Oh	Ch	0,7/R	MN	Oh	Ch	0,7/R
N = 3	1E	6,940	6,358	6,555	6,478	6,871	6,267	6,475	6,377
	$\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}E$	6,940	6,208	6,504	5,678	6,871	6,122	6,425	5,585
N = 4a	1E	6,557	5,983	6,187	6,009	6,416	5,802	6,024	5,810
	$\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}E$	6,557	5,870	6,146	5,419	6,415	5,693	5,984	5,224
N = 4t	1E	6,462	5,907	6,101	6,008	6,345	5,762	5,968	5,842
	$\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}E$	6,462	5,776	6,053	5,340	6,345	5,637	5,923	5,189
N = 4c	1E	6,462	5,902	6,098	5,989	6,345	5,757	5,966	5,824
	$\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}E$	6,462	5,776	6,053	5,339	6,345	5,637	5,923	5,189
N = 5	1E	6,125	5,574	5,771	5,637	5,968	5,381	5,595	5,417
	$\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}E$	6,125	5,465	5,730	5,079	5,968	5,277	5,555	4,875

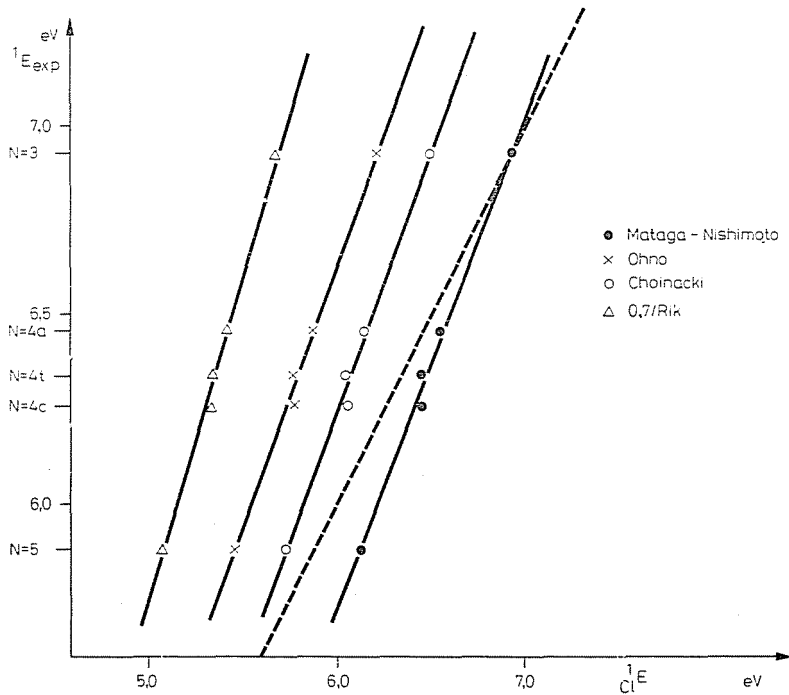


Abb. 1. Korrelation zwischen den experimentellen und berechneten Singulett-Energiewerten; ohne U, β^2 Variation, $\gamma_{CC} = 7,3783 \text{ eV}$

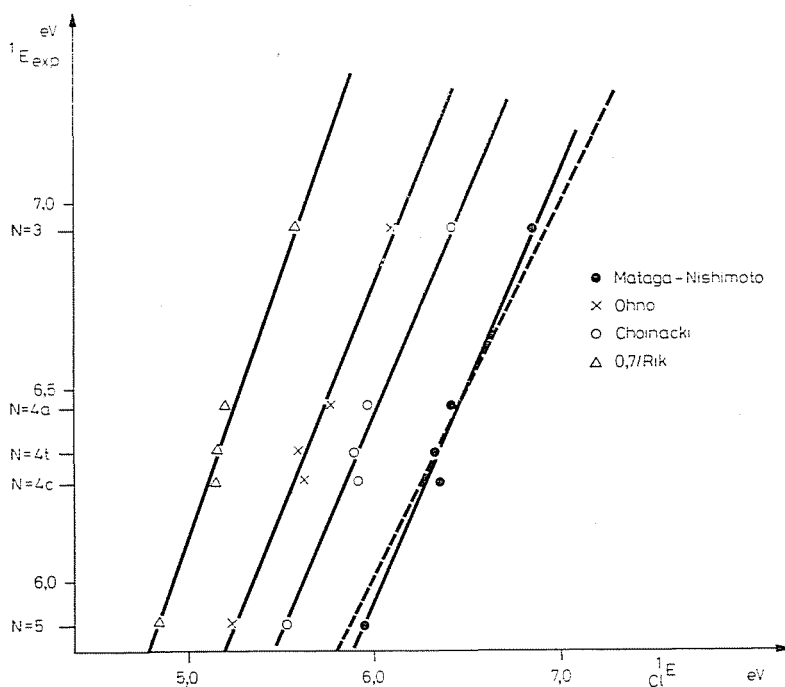


Abb. 2. Korrelation zwischen den experimentellen und berechneten Singulett-Energiewerten; mit U, β^0 Variation, $\gamma_{CC} = 7.3783$ eV

Aus den Ergebnissen in Tab. II kann festgestellt werden, daß während die Ergebnisse 1E der Mataga-Nishimoto-Methode durch die Berücksichtigung der Elektronenkonfigurationswechselwirkung (CI) praktisch nicht beeinflusst werden, ihre Berücksichtigung in den Ergebnissen der Choinacki-Methode eine geringe Änderung verursacht, die nach der Methode von Ohno erhaltenen Ergebnisse jedoch eine große und die der Methode $0,7/R_{ik}$ eine sehr große Änderung aufweisen. Während z. B. Abweichung mit und ohne CI bei der Choinacki-Methode nur 0,04 eV beträgt, ist sie bei der $0,7/R_{ik}$ -Methode gleich 0,6—0,8 eV.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß während sich bei keiner Methode eine Differenz zwischen dem cis- und dem trans-Isomer zeigt, u. zw. auch ohne CI nicht, bei der $0,7/R_{ik}$ -Methode, bei den Ergebnissen ohne CI, zwischen den Singulett-Energiewerten des cis- und des trans-Isomers eine Differenz von etwa 0,02 eV auftritt.

Bei zunehmender Zahl der Siliziumatome nähern sich die berechneten Werte den experimentellen Daten, d. h. zwischen den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnissen ist bei einem C/Si Verhältnis 2 : 1 eine größere Abweichung als bei einem C/Si Verhältnis 2 : 3.

Tabelle III
 Bindungsordnungs- und Elektronendichtewerte
 bei der Modellverbindung $N = 3$ ($\gamma_{CC} = 7,3783$ eV)

	U_i, β_{ik}° ohne Variation				U_i, β_{ik}° mit Variation			
	MN	Oh	Ch	0,7/R	MN	Oh	Ch	0,7/R
$PSiC$	0,1790	0,1877	0,1840	0,1811	0,1750	0,1823	0,1793	0,1757
PCC	0,9838	0,9820	0,9828	0,9831	0,9846	0,9832	0,9838	0,9844
qSi	0,0316	0,0345	0,0333	0,0320	0,0306	0,0332	0,0321	0,0308
$qC(z)$	1,0135	1,0199	1,0170	1,0254	0,9999	1,0008	1,0004	1,0019
$qC(s)$	0,9549	0,9456	0,9497	0,9426	0,9695	0,9660	0,9675	0,9673
$\mu(D)$	0,314	0,390	0,357	0,394	0,216	0,254	0,238	0,231

Aus den Bindungsordnungs- und Elektronendichtewerten in Tab. III kann festgestellt werden, daß die einzelnen γ_{ik} -Berechnungsverfahren weder in den Werten der Bindungsordnung, noch in denen der Elektronendichte eine wesentliche Änderung verursachen.

Bei den berechneten Dipolmomentenwerten ist die Differenz schon größer. Die aus den U_i, β_{ik}° -Variationsergebnissen berechneten Dipolmomente kommen den experimentellen Werten verhältnismäßig nahe, die Abweichung ist bei den mit der Methode von Ohno berechneten Ergebnissen die größte. Bei den Rechnungen ohne Variation werden die besten Ergebnisse nach der Mataga-Nishimoto-Methode erhalten.

2. Rechnungen für Vinyl-Silan-Verbindungen mit γ_{CC} Werten auf Äthylenbasis

Zur Berechnung des γ_{CC} -Wertes auf Äthylenbasis wurden — wie bei der Mataga-Nishimoto-Methode [1] — die experimentellen Singulett- und Triplett Energiewerte des Äthylens und das Prinzip des gegebenen γ_{ik} -Berechnungsverfahrens angewandt.

Den γ_{ik} -Wert nach Ohno berechnet, wurde der γ_{CC} -Wert folgenderweise erhalten:

$${}^1E_{12} = 7,6 \text{ eV} \quad {}^3E_{12} = 4,6 \text{ eV (Äthylen)}$$

$$R_{CC} \text{ (Äthylen)} = 1,337 \text{ \AA}$$

$$\Delta E = 3,00 = \gamma_{11} - \gamma_{12} = \gamma_{11} - \frac{14,397}{\sqrt{\left(\frac{14,397}{\gamma_{11}}\right)^2 + R_{CC}^2}}$$

Die Lösung findet man unter den Wurzeln einer Gleichung vierten Grades. Im Bereich zwischen 0 und 15 sind zwei reellen Wurzeln vorhanden: 1,507 und 10,528 und da sich die letztere in der Nähe der Werte 7,3783 bzw.

11,13 befindet, wurden die Rechnungen mit nach Ohno γ_{ik} mit $\gamma_{CC} = 10,528$ eV durchgeführt. Dieser Wert wurde auch bei der Berechnung des γ_{CC} (Choinacki)-Wertes angewandt.

$$\gamma_{CC(\text{Choinacki})} = 0,4 \gamma_{CC(\text{Mataga-Nishimoto})} + 0,6 \gamma_{CC(\text{Ohno})}$$

$$\gamma_{CC(\text{Choinacki})} = 9,2681 \text{ eV}$$

Mit der vierten Rechnungsmethode $\gamma_{ik}(0,7/R_{ik})$ erhält man:

$$\gamma_{ik}(\text{Äthylen}) = \frac{0,7 \cdot 14,397}{R_{CC}} = 7,5277$$

$$\gamma_{ii} = 10,5377 \text{ eV.}$$

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 3 und Tab. IV und V zusammengefaßt.

Es ist aus Abb. 3 ersichtlich, daß die Variation des γ_{ik} -Rechnungsverfahrens in den Fällen $\gamma_{ik}(\text{Mataga-Nishimoto})$, $\gamma_{ik}(\text{Ohno})$ und $\gamma_{ik}(\text{Choinacki})$ nur die parallele Verschiebung der Geraden gegen die kleineren eV Werte zur

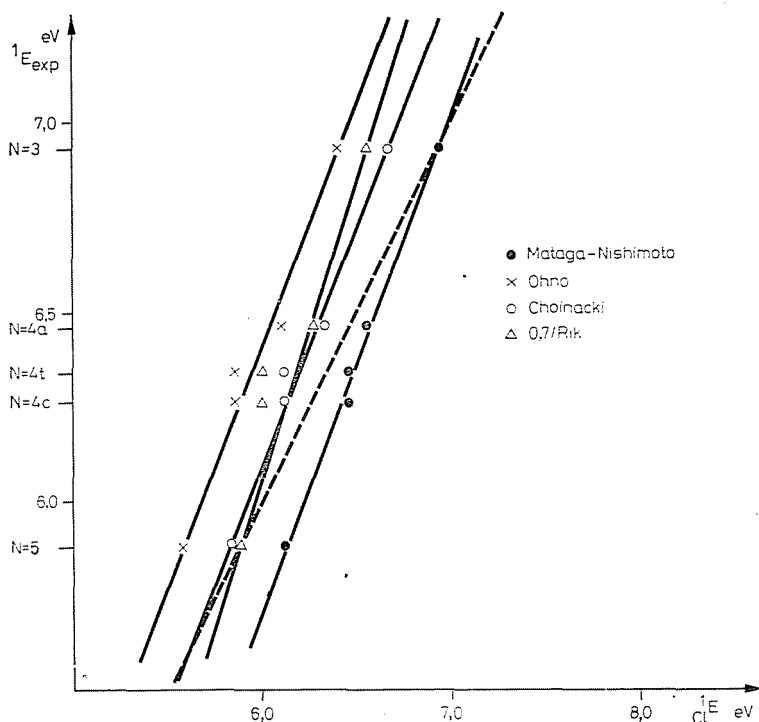


Abb. 3. Korrelation zwischen den experimentellen und berechneten Singulett-Energiewerten: $\gamma_{CC} =$ auf eigener Äthylenbasis

Tabelle IV
Die Singulett-Energiewerte
bei den Vinyl-Silan Modellverbindungen (eV)

γ_{ii}	(eV)	MN	Oh	Ch	0,7/R
		7,3783	10,528	9,268	10,5377
N = 3	1E	6,940	6,493	6,737	6,673
	C_1^1E	6,940	6,386	6,684	6,546
N = 4a	1E	6,557	6,218	6,377	6,409
	C_1^1E	6,557	6,108	6,334	6,276
N = 4t	1E	6,462	5,952	6,201	6,140
	C_1^1E	6,462	5,863	6,162	6,038
N = 4c	1E	6,462	5,947	6,200	6,131
	C_1^1E	6,362	5,862	6,161	6,036
N = 5	1E	6,125	5,678	5,885	5,873
	C_1^1E	6,125	5,590	5,849	5,873

Tabelle V
Bindungsordnungs- und Elektronendichtewerte
bei der Modellverbindung N = 3 (auf eigener Äthylenbasis γ_{CC})

	MN	Oh	Ch	0,7/R
P_{SiC}	0,1790	0,2216	0,2027	0,2154
P_{CC}	0,9838	0,9751	0,9792	0,9765
q_{Si}	0,0316	0,0486	0,0406	0,0460
$q_{C(2)}$	1,0135	1,0102	1,0119	1,0087
$q_{C(3)}$	0,9549	0,9412	0,9476	0,9453
$\mu(D)$	0,314	0,510	0,416	0,467

Folge hatte. Bei den, nach der $0,7/R_{ik}$ -Methode berechneten Singulett-Energiewerten wird die Differenz zwischen den berechneten und den experimentellen Werten der Verbindungen von N = 3 zu N = 5 immer kleiner. Während bei dem Molekül N = 3 die Abweichung $-0,4$ eV beträgt, ist bei dem Molekül N = 5 der berechnete Wert dem experimentellen Werte annähernd gleich. Durch die γ_{ik} -Berechnungsmethode wurde folglich die Richtungstangente der Geraden beeinflusst. Die Singulett-Energiewerte der Tab. IV in ähnlicher Weise wie die vorigen Rechnungen (Mataga-Nishimoto) auf Äthylenbasis untersucht — zeigen, daß durch die Berücksichtigung der Elektronenkonfigurationswechselwirkung die Ergebnisse, mit Ausnahme der Methode von Mataga-Nishimoto, beeinflusst werden. Es ist aber auch festgestellt, daß die Wirkung bei der eigenen γ_{CC} Methode auf Äthylenbasis der Verfasser wesentlich kleiner ist. Die größte Differenz zwischen den 1E - und C_1^1E -Werten ist hier $0,1-0,15$ eV.

Während bei den C_1^1E Ergebnissen des cis- und des trans-Isomers eine Differenz nur auf der dritten Dezimalstelle vorliegt, ist sie bei den nach der

Ohno- und der $0,7/R_{ik}$ -Methode erhaltenen 1E -Werten gleich $0,01$ eV. Bei den Ergebnissen nach der Mataga-Nishimoto- und der Choinacki-Methode zeigte sich kein Unterschied.

Es ist aus den Bindungsordnungs- und Elektronendichtewerten in Tab. V ersichtlich, daß die nach den anderen Methoden erhaltenen Werte im Vergleich mit den Ergebnissen der Mataga-Nishimoto-Methode wesentlich ab-

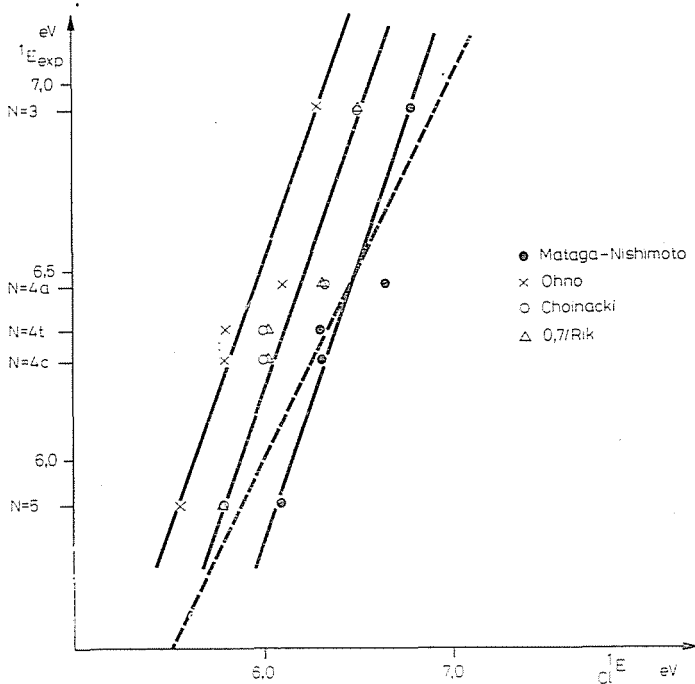


Abb. 4. Korrelation zwischen den experimentellen und berechneten Singulett-Energiewerten: $\gamma_{CC} = 11,13$ eV

weichen. Auch die berechneten Dipolmomentenwerte sind größer. Während die Werte nach den anderen Methoden mehr als doppelt so hoch sind wie die experimentellen Werte, stehen die nach der Mataga-Nishimoto-Methode berechneten Ergebnisse den experimentellen Werten nahe.

3. Rechnungen der Vinyl-Silan-Verbindungen mit dem Wert $\gamma_{CC} = 11,13$ eV

Die Ergebnisse sind in Abb. 4 und Tab. VI und VII zusammengefaßt.

Es ist aus Abb. 4 ersichtlich, daß die nach der γ_{ik} - (Choinacki) bzw. nach der $\gamma_{ik}(0,7/R_{ik})$ -Methode berechneten Ergebnisse zusammenfallen. Die mit γ_{ik} (Ohno) ermittelten Ergebnisse weichen am stärksten ab: die Werte γ_{ik} (Mataga-Nishimoto) stehen den experimentellen Werten nahe.

Die Werte in Tab. VI zeigen, daß durch die Berücksichtigung der Elektronenkonfigurationswechselwirkung die Ergebnisse bei allen Methoden nur in

Tabelle VI
Singulett-Energiewerte bei den Vinyl-Silan-Modellverbindungen
(eV) [$\gamma_{CC} = 11,13$ eV]

		MN	Oh	Ch	0,7/R
N = 3	1E	6,846	6,383	6,526	6,569
	C^1E	6,796	6,316	6,520	6,519
N = 4a	1E	6,680	6,181	6,340	6,388
	C^1E	6,648	6,099	6,328	6,319
N = 4t	1E	6,348	5,864	6,021	6,062
	C^1E	6,309	5,803	6,015	6,018
N = 4c	1E	6,350	5,860	6,019	6,056
	C^1E	6,309	5,803	6,014	6,016
N = 5	1E	6,123	5,624	5,789	5,834
	C^1E	6,093	5,560	5,780	5,785

Tabelle VII
Bindungsordnungs- und Elektronendichtewerte bei der Modellverbindung
N = 3 ($\gamma_{CC} = 11,13$ eV)

	MN	Oh	Ch	0,7/R
P_{SiC}	0,2198	0,2297	0,2256	0,2234
P_{CC}	0,9755	0,9732	0,9742	0,9747
q_{Si}	0,0482	0,0524	0,0506	0,0496
$q_{C(2)}$	1,0032	1,0079	1,0057	1,0059
$q_{C(3)}$	0,9486	0,9398	0,9437	0,9445
$\nu(D)$	0,463	0,545	0,509	0,497

geringem Maße beeinflußt werden. Die Abweichung zeigt sich auf der zweiten oder dritten Dezimalstelle.

Zwischen den Ergebnissen des cis- und trans-Isomers wurde bei keiner Methode ein wesentlicher Unterschied erhalten.

Die berechneten Bindungsordnungs- und Elektronendichtewerte weichen nur in geringem Maße voneinander ab (Tab. VI), bei den berechneten Dipolmomentenwerten ist die Abweichung schon größer. Eine besonders große Abweichung besteht zwischen den berechneten und den experimentellen Werten, die berechneten Werte sind zwei- bis zweiundeinhalbmal höher als die experimentellen.

Aus den γ_{ik} -Variationsrechnungen an Vinyl-Silan-Verbindungen kann festgestellt werden, daß sowohl die Singulett-Energiewerte wie auch die berechneten Dipolmomentenwerte nur dann mit den experimentellen Werten übereinstimmen, wenn die $\gamma_{CC} = 7,3783$ eV Methode auf Äthylenbasis oder die Mataga-Nishimoto-Methode angewandt wird. Die Singulett-Energiewerte

stimmen mit den experimentellen Werten auch bei den Rechnungen nach der Choinacki- und der $0,7/R_{ik}$ -Methode unter Anwendung sowohl der Methode auf Äthylenbasis wie auch der $\gamma_{CC} = 11,13$ eV-Werten überein. Für die Rechnungen der π -Systeme aliphatischer Verbindungen ist in jeder Hinsicht die Ohno-Methode am wenigsten geeignet.

4. Rechnungen für Trimethyl-Phenyl-Silan und Trimethyl-Phenoxy-Silan-Verbindungen

Die PPP-Rechnungen für Trimethyl-Phenoxy-Silan wurden schon veröffentlicht [11]. Die Probleme die sich aus der Geometrie des Moleküls ergeben, die Bestimmung der Eingangsparameter der Rechnungen und die Auswertung der Ergebnisse wurden ausführlich bekanntgegeben. Das ist die erste von uns durchgeführte PPP-Rechnung für das Trimethyl-Phenyl-Silan-Molekül, deren ausführliche Beschreibung später mitgeteilt werden soll.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5 und Tab. VIII und IX zusammengefaßt.

Es ist aus den Ergebnissen ersichtlich, daß bei den Rechnungen der π -Systeme aromatischer Verbindungen die besten Ergebnisse mit den nach der Mataga-Nishimoto-Methode berechneten γ_{ik} -Werten erzielt werden. Abb. 5 zeigt, daß unter Berücksichtigung (aller 1E -Elektronenübergänge) nur die

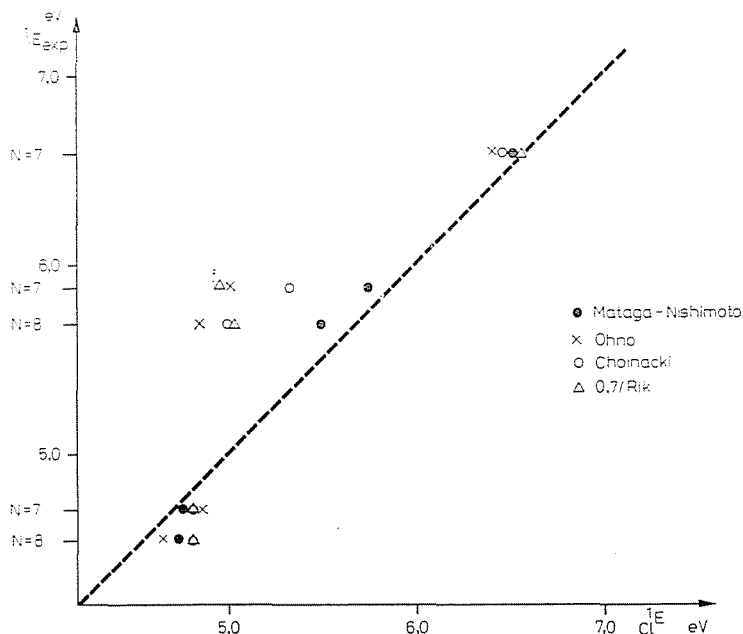


Abb. 5. Korrelation zwischen den experimentellen und berechneten Singulett-Energiewerten: $\gamma_{CC} = 11,13$ eV

Tabelle VIII

Singulett-Energiewerte bei aromatischen Verbindungen (eV)

	MN	Oh	Ch	0,7/R
N = 7 ci^1E	4,781	4,828	4,809	4,812
	5,748	5,010	5,343	4,968
	6,529	6,411	6,469	6,577
N = 8 ci^1E	4,749	4,647	4,802	4,806
	5,496	4,850	5,016	5,044
	6,150	5,509	5,759	5,804

Tabelle IX

Bindungsordnungs-, Elektronendichte- und Dipolmomentenwerte bei aromatischen Modellverbindungen

		MN	Oh	Ch	0,7/R
N = 7	$psic$	0,193	0,204	0,199	0,203
	pcc	0,654	0,653	0,653	0,653
	pcc	0,669	0,670	0,669	0,670
	pcc	0,665	0,665	0,665	0,665
	qsi	0,0377	0,0418	0,0400	0,0413
	qc	1,0096	1,0157	1,0122	1,0188
	qc	0,9814	0,9715	0,9767	0,9671
	qc	1,0008	1,0093	1,0047	1,0153
	qc	0,9883	0,9809	0,9850	0,9751
	$\mu[D]$	0,298	0,329	0,316	0,312
N = 8	$psio$	0,365	0,495	0,434	0,423
	poC	0,281	0,296	0,290	0,266
	pcc	0,640	0,636	0,638	0,642
	pcc	0,671	0,671	0,671	0,671
	pcc	0,664	0,664	0,664	0,664
	qsi	0,0760	0,1472	0,1102	0,1033
	qo	1,8523	1,7800	1,8162	1,8355
	qc	0,9925	1,0157	1,0029	0,9924
	qc	1,0373	1,0407	1,0410	1,0425
	qc	0,9939	0,9789	0,9854	0,9775
qc	1,0167	1,0178	1,0179	1,0289	
$\mu[D]$	1,437	0,884	1,148	1,186	

Ergebnisse der Mataga-Nishimoto-Methode mit den experimentellen Werten innerhalb der zulässigen Streuungsgrenzen übereinstimmen; die nach anderen Methoden erhaltenen Ergebnisse weisen kleinere oder größere Abweichungen auf. Die mittlere Abweichung ist bei der Mataga-Nishimoto-Methode die kleinste.

Die Abweichungen der berechneten Dipolmomentenwerte von dem experimentellen Wert sind von verschiedener Größe, für Trimethyl-Phenyl-Silan ist auch hier die Abweichung des mit den nach der Mataga-Nishimoto-Methode berechneten γ_{ik} -Werten erhaltenen Ergebnisses die kleinste.

Zusammenfassung

Es wurde die Bedeutung der Näherungsverfahren für die γ_{ik} -Berechnung bei den LCAO—MO—PPP—CI-Rechnungen der π -Systeme der siliziumhaltigen aliphatischen und aromatischen Verbindungen untersucht.

Es wurde festgestellt, daß für beide Arten der Verbindungen die mit den experimentellen Werten am besten übereinstimmenden Singulett-Energie- und Dipolmomentenergebnisse mit den nach der Mataga-Nishimoto-Methode berechneten γ_{ik} -Werten erhalten wurden. Durch Zahl und Verhältnis der Kohlenstoff- und Heteroatome wurde die Brauchbarkeit der Methoden nicht beeinflusst.

Literatur

1. NAGY, J.—T. VÁNDORFFY, M.—HORVÁTH, I.: Periodica Polytechn. **16**, 55 (1972)
2. NAGY, J.—T. VÁNDORFFY, M.—HORVÁTH, I.: Periodica Polytechn. **17**, 111 (1973)
3. FORD, B.: Theoret. Chim. Acta, **10**, 342 (1968)
4. MATAGA, N.—NISHIMOTO, K.: Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **13**, 40 (1957)
5. OHNO, K.: Theoret. Chim. Acta, **2**, 219 (1964)
6. CHOJNACKI, H.: Theoret. Chim. Acta, **11**, 174 (1968)
7. KRONER, J. —BOCK, H.: Theoret. Chim. Acta, **12**, 214 (1968)
8. NISHIMOTO, K.—FORSTER, L. S.: Theoret. Chim. Acta, **4**, 155 (1966)
9. NAGY, J.—HENCSEI, P.—RÉFFY, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **65**, 51 (1970)
10. WOLFSBERG, M.—HELMHOLTZ, L.: J. chem. Phys. **20**, 837 (1952)
11. NAGY, J.—HENCSEI, P.: J. Organometal. Chem. **32**, 39 (1971)
12. RÉFFY, J. Dissertation. 1968. Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest
13. NAGY, J.—HENCSEI, P.: J. Organometal. Chem. **9**, 57 (1967)
14. NAGY, J.—FERENCZI-GRESZ, S.—DURGARJAN, S. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **60**, 357 (1969)
15. NAGY, J.—FERENCZI-GRESZ, S.—BECKER-PÁLOSSY, K., BORBÉLY-KUSZMANN, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **61**, 149 (1969)
16. NAGY, J.—HENCSEI, P.—FERENCZI-GRESZ, S.—GÁBOR, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **69**, 411 (1971)

Dr. Mária T. VÁNDORFFY	}	H-1521 Budapest
Dr. Pál HENCSEI		
Ass. Prof. Dr. József NAGY		